

⑤

Int. Cl. 2:

B 01 /22

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 L 33/08

C 08 L 33/10

C 08 K 3/04

B 01 D 15/00

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 43 926 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 43 926

⑫

Aktenzeichen:

P 28 43 926.1

⑬

Anmeldetag:

9. 10. 78

⑭

Offenlegungstag:

19. 4. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

7. 10. 77 Australien 1980-77

⑤⑨

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von adsorbierenden Materialien

⑦①

Anmelder:

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization,
Campbell; ICI Australia Ltd., Melbourne, Victoria (Australien)

⑦④

Vertreter:

Kneißl, R., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

Erfinder:

Dixon, David Roger, Keilor; Lydiate, Jack, East Rosanna;
Lubbock, Frederick John, Beaumaris; Victoria (Australien)

DE 28 43 926 A 1

2843926

- 4 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines adsorbierenden Materials, bei welchem adsorbierende Teilchen und magnetische Teilchen mit einem zur Bildung eines vernetzten Polymers fähigen Material und einem Vernetzungsmittel gemischt werden und hierauf eine Vernetzung durchgeführt wird, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß ein polymeres Dispergierungsmittel in der Vernetzungsstufe einverleibt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß die adsorbierenden Teilchen und die magnetischen Teilchen in einer wäßrigen Phase und das zur Bildung eines vernetzten Polymers fähige Material in einer organischen Phase gemischt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß das polymere Dispergierungsmittel der wäßrigen Phase zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß das polymere Dispergierungsmittel der organischen Phase zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß als polymeres Dispergierungsmittel ein Polycarboxylat verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß als Polycarboxylat ein Polyacrylat oder ein Polymethacrylat verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß als Polycarboxylat ein Mischpolymer aus Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat und Acrylsäure verwendet wird.

909816/0860

2843926

- 2 -

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarboxylat ein Mischpolymer aus Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat und Methacrylsäure verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymeres Dispergiernittel eines der folgenden Mischpolymere verwendet wird: Laurylmethacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Acrylsäure, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxyäthylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Methacrylsäure, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxypropylmethacrylat und Stearylmethacrylat/Hydroxylatmethacrylat (Hydroxyäthyl- bzw. Hydroxypropylmethacrylat).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorptionsmittel Kohlenstoff verwendet wird.

909816/0860

PATENTANWALT
DR. RICHARD KNEISSL
Widenmayerstr. 46
D-8000 MÜNCHEN 22
Tel 089/295125

2843926

München, den 9. Oktober 1978
Mappe AU 9

- 3 -

ICI Australia Limited in Melbourne, Victoria, 3001/ Australien

und

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization in Campbell,
Australian Capital Territory/ Australien

Verfahren zur Herstellung von adsorbierenden Materialien

909816/0860

2843926

- 5 -
4B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf verbesserte Materialien, die sich für die Abtrennung kleiner Mengen eines organischen Materials aus einer Lösung eignen.

Es ist allgemein bekannt, daß gelöste Materialien aus Lösungen unter Verwendung von festen Teilchen, die geeignete Oberflächen aufweisen, adsorbiert werden können. Das am meisten verwendete derartige adsorbierende Material ist Aktivkohle, die in der chemischen Industrie und in der Verfahrenstechnik ausgedehnte Verwendung findet. Sie wird typischerweise in Form von Ruß, Graphit oder Holzkohle verwendet. Andere Materialien mit geeigneten adsorbierenden Eigenschaften sind die verschiedenen natürlich vorkommenden Tone, wie z.B. Fuller'sche Erde, und andere Mineralpulver. Beispiele für die letzteren sind Quarz, Silicagel, Titandioxid, Bauxit, Zeolit und viele Metalloxide.

Bei dem Adsorptionsverfahren findet eine physikalische Festhaltung des gelösten Materials auf den Teilchenoberflächen statt. Dabei handelt es sich um einen reversiblen Prozeß insofern, als das adsorbierte Material üblicherweise leicht durch eine geeignete Behandlung entfernt werden kann.

In allgemeinen ist eine solche Adsorption verhältnismäßig unselektiv, so daß in Gegenwart eines Gemischs aus gelösten Materialien das Adsorptionsmittel einen Teil oder die Gesamtmenge dieser Materialien entfernt. Es handelt sich also um ein Verfahren, das nicht dazu geeignet ist, einen bestimmten Bestandteil einer Lösung, beispielsweise eine unerwünschte Verunreinigung oder eine erwünschte Verbindung, die in kleiner Menge vorliegt, zu entfernen. Aus diesem Grunde ist in vielen Fällen ein selektiveres Adsorbens erwünscht.

Andere Nachteile der Adsorption mit Kohle und anderen Adsorbentien

909816/0860

2843926

- 4 -
5

liegen in der Schwierigkeit der Abtrennung des Adsorbens von einem anderen festen, ungelösten Material, das im System vorhanden ist. So ist es oftmals erwünscht, eine kleine Menge eines gelösten Materials aus einem Gemisch zu entfernen, das suspendierte Produkte enthält, ohne daß diese suspendierten Produkte entfernt werden. Die bekannten festen Adsorbentien ermöglichen ein solches Verfahren nicht.

Es besteht deshalb ein Bedarf für die Schaffung von adsorbierenden Materialien, die nicht nur kleine Mengen gelöstes Material aus einer Lösung abtrennen, sondern die auch leicht aus der Lösung nach beendeter Adsorption abgetrennt werden können. Ein Versuch in dieser Richtung liegt in der Verwendung eines zusammengesetzten Materials, welches porös ist und ein Adsorbens in solcher Weise enthält, daß das aus einer Lösung abzutrennende Produkt in das zusammengesetzte Material eindiffundiert, während gleichzeitig größere unerwünschte Moleküle vom Eintritt in das Material ausgeschlossen werden. Außerdem ist dieses zusammengesetzte Material so hergestellt, daß es magnetische Teilchen enthält, wodurch das zusammengesetzte Material leicht und rasch von dem Gemisch nach beendeter Adsorption abgetrennt werden kann.

besteht

Bei diesem Verfahren / dieses zusammengesetzte Material typischerweise aus adsorbierenden Teilchen und magnetischen Teilchen, die in eine poröse Matrix eines organischen polymeren Materials eingebettet sind, wobei die Porosität der Matrix derart ist, daß kleine Moleküle mit einem Molekulargewicht bis zu einigen Hundert frei in die Zwischenräume der Matrix eintreten können, größere Moleküle mit höherem Molekulargewicht aber ausgeschlossen sind, so daß das zusammengesetzte Material gelöste Materialien aus der Lösung selektiv adsorbiert.

Wenn jedoch die poröse Matrix durch herkömmliche Maßnahmen hergestellt wird, dann ist das zusammengesetzte Material insofern unzufriedenstellend, als ihm eine dimensionelle Stabilität fehlt und

909816/0860

2843926

- 5 -
6

es die Form von sehr unregelmäßigen Teilchen aufweist. Das Verfahren ergibt das Produkt nicht in Form von kugelförmigen Teilchen oder Perlen, was für eine leichte Abtrennung, Isolierung, Lagerung und nachfolgende Handhabung wesentlich ist.

Der Erfindung lag nunmehr die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von zusammengesetzten Materialien, die Adsorbentien enthalten, zur Verfügung zu stellen, wobei diese zusammengesetzten Materialien eine dimensionelle Stabilität aufweisen und leicht in kugelartiger oder perlartiger Form hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Materials, bei welchem adsorbierende Teilchen und magnetische Teilchen mit einem Material, das zur Bildung eines vernetzten Polymers fähig ist, und einem Vernetzungsmittel gemischt werden, worauf sich eine Vernetzung anschließt, um eine solche Porengröße zu erzielen, daß Moleküle mit mehr als einer vorbestimmten Größenordnung des Molekulargewichts vom Eintritt in die Zwischenraumstruktur des zusammengesetzten Materials ausgeschlossen sind. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein polymeres Dispergiermittel bei der Vernetzungsstufe einverleibt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand einer typischen Prozedur beschrieben, die für die Herstellung solcher zusammengesetzter Materialien verwendet wird.

Eine wäßrige Phase, die das Adsorptionsmittel und die magnetischen Teilchen enthält, wird dadurch hergestellt, daß geeignete Mengen dieser Materialien zusammen mit dem polymeren Dispergiermittel einer wäßrigen Lösung des Materials, das zur Bildung des vernetzten Polymers fähig ist, zugegeben werden, worauf das Gemisch zur Bildung einer wäßrigen Dispersion sorgfältig gemischt wird. Der pH der wäßrigen Dispersion kann durch Zusatz von Säure auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

909816/0860

2843926

- 6 -
7

Hierauf wird eine organische Phase hergestellt durch Mischen eines organischen Dispersionsmediums und eines niedermolekularen Dispergiermittels bei der gewünschten Temperatur. Die wässrige Dispersion wird dann zur organischen Phase zugegeben, worauf die erforderliche Menge Vernetzungsmittel zugegeben wird.

Nach beendeter Vernetzung wird das Produkt abgetrennt und gewaschen. Typischerweise geschieht das Abtrennen wie folgt: Zentrifugieren in einer Korbzentrifuge, Waschen in der Zentrifuge mit einer wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels zur Entfernung von restlichem organischen Medium, Überführung in einen anderen Behälter zum Waschen mit einer heißen wässrigen Dispergiermittellösung, Filtration, Waschen mit heißem Wasser und dann einem Lösungsmittel und anschließendes Trocknen bei einer erhöhten Temperatur.

Die Funktion des Lösungsmittels besteht darin, die Entfernung des Wassers zu unterstützen. Die Auswahl des Lösungsmittels ist nicht sehr kritisch. Zwar wird typischerweise Aceton verwendet, aber andere Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, können ebenfalls verwendet werden. Wenn Aceton verwendet wird, dann beträgt eine zweckmäßige Trocknungstemperatur 90°C.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das polymere Dispergiermittel in der organischen Phase verwendet, wobei ein niedermolekulares Dispergiermittel in der wässrigen Phase verwendet wird. Bei einer noch anderen Ausführungsform werden polymere Dispergiermittel sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase verwendet.

Die Auswahl des Dispergiermittels hängt in gewissen Ausmaß von der Phase ab, in welcher es verwendet wird. Für die wässrige Phase sind geeignete Dispergiermittel Polycarboxylate, wie z.B. Polyacrylate und Polymethacrylate. Besonders brauchbar sind Mischpolymere von Methoxypolyäthylenglycolmethacrylat mit entweder Acryl- oder Methacrylsäure.

909816/0860

2843926

- 7 -
8

Für die organische Phase kann das polymere Dispergiermittel ein Mischpolymer sein, wie z.B. Laurylmethacrylat/Hydroxyäthylacrylat, Laurylmethacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Acrylsäure, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxyäthylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Methacrylsäure, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat/Hydroxypropylmethacrylat und Stearyl-methacrylat/Hydroxylatmethacrylat sowie Gemische aus zwei oder mehr derselben.

Wenn ein niedrignukleulares Dispergiermittel einer der Phasen zugegeben wird, dann kann irgendeines der üblichen Dispergiermittel dieser Art verwendet werden. Beispielsweise kann "Teric" PE63 ("Teric" ist ein eingetragenes Warenzeichen) in der wäßrigen Phase und "Span" S5 ("Span" ist ein eingetragenes Warenzeichen) in der organischen Phase verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf eine große Reihe von Matrixmaterialien anwendbar. Beispielsweise sind geeignete Matrixmaterialien für das zusammengesetzte Material hydrophile Polymere, die sich von Polyvinylalkohol ableiten, Cellulose und gewisse Celluloseäther, Polyacrylamid oder Polymethacrylamid, Polyanide, wie z.B. Nylon-6,6, und Polyäthylenglycol. Geeignete Vernetzungsmittel für diese Polymere können von Fachleuten auf diesem Gebiet ausgewählt werden.

Beispielsweise gibt es viele bekannte Reagentien zur Vernetzung von Polyvinylalkohol, wie z.B. Formaldehyd und andere Aldehyde, insbesondere Dialdehyde, z.B. Terephthalaldehyd und Glutaraldehyd, Dimethylolharnstoff, Tetraäthyltitanat, Bis-3-methoxypropylen, Pentaerythrit, Diazonium- und Tetrazoniumsalze sowie Borsäure. Bestrahlung kann ebenfalls verwendet werden. Andere Vernetzungsmittel, die verwendet werden können, sind solche, die zur Vernetzung von Cellulose bekannt sind, wie z.B. N-Methylol- und N-Methylolätherderivate von Aminen, Amiden und Harnstoffen, wie z.B. Dimethyloldihydroxy-äthylenharnstoff und Äthyl-N,N-dimethylol-carbamate;

909816/0860

2843926

- 9 -

Diepoxide, wie z.B. Diglycidyläther; Äthyleniminderivate, wie z.B. Tris-(1-aziridiny1)-phosphinoxid; Divinylsulfon und Bis-(2-hydroxyäthyl)-sulfon; Epichlorhydrin; Phosgen und Disäuredichloride; sowie 4,5-Dihydroxy-1,3-dimethyl-2-imidazolidinon. Polyacrylamid und Polymethacrylamid können ebenfalls zweckmäßig mit Epichlorhydrin vernetzt werden. Die Polycle können durch Umsetzung mit Diisocyanaten insolubilisiert werden.

Im allgemeinen wird ein Katalysator mit dem Vernetzungsmittel zugegeben, um die Vernetzung zu fördern. Geeignete Katalysatoren sind in der Technik allgemein bekannt. Beispielsweise ist im Falle eines Dialdehydvernetzungsmittels ein saurer Katalysator geeignet. Andere Polymere können zusammen mit geeigneten Vernetzungsmitteln in einer dem Polymerchemiker bekannten Weise verwendet werden.

Die Größe der Teilchen oder Perlen aus den zusammengesetzten adsorbierenden Materialien kann durch eine richtige Auswahl der Konzentration des Dispergiernmittels in der wässrigen oder organischen Phase, das Rührverfahren, das Verhältnis von wässriger Phase zu organischer Phase, dem pH und der Temperatur kontrolliert werden. Beispielsweise wird die Bildung größerer kugelförmiger Teilchen durch ein geringeres Rühren, einer niedrigeren Konzentration an Dispergiernmittel, niedrigere Temperaturen und einen höheren pH begünstigt. Wenn die Perlengröße und die Struktur unwichtig sind, dann kann das zusammengesetzte Material durch rasches Vernetzen hergestellt werden, worauf das Endprodukt nach Bedarf gemahlen werden kann. In diesem Fall sind ein niedrigerer pH, eine hohe Temperatur und ein heftiges Rühren nützlich.

Es kann erwünscht sein, die Adsorptionsmittelteilchen während des erfindungsgemäßen Verfahrens durch eine Beschichtung mit einem Material zu schützen, das leicht entfernt werden kann, nachdem das Adsorptionsmittel in das zusammengesetzte Material einverleibt worden ist. Die Natur des Schutzmittels hängt weitgehend vom jeweils verwendeten Adsorptionsmittel ab. Aliphatische Säuren, wie z.B.

909816/0860

2843926

- 14 -

Essig- und Propionsäure, können verwendet werden. Stärke und Gelatine können beispielsweise nachfolgend durch enzymatische Mittel entfernt werden. Die Schutzmittel können auf die Adsorptionsmittelteilchen durch einfaches Mischen und Rühren und anschließende Filtration und Waschen aufgebracht werden. Es können aber auch Lösungen von Schutzmitteln auf die adsorbierenden Teilchen aufgesprüht werden, worauf das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt wird.

Die Erfindung ist von besonderem Interesse für Nahrungs- und verwandte Industrien, wo Spurenkonzentrationen von Materialien aus komplizierten Gemischen von Feststoffen und Flüssigkeiten abgetrennt werden müssen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

a) Herstellung der wässrigen Phase

Zu einer Lösung von Polyvinylalkohol (60 g; 89% G/G hydrolysiert) in Wasser (420 ml) wurden "Teric" PE68 (6 g), gamma-Magnetit (120 g) und Aktivkohle (120 g), die vorher sorgfältig mit Eisessig benutzt worden ist, zugegeben. Das Gemisch wurde sorgfältig gerührt, bis die Feststoffe dispergiert waren.

b) Herstellung der organischen Phase

2-Äthylhexylacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat-Mischpolymer (Molverhältnis 10 : 1; 6 g einer 50%igen G/G Lösung in Xylol) wurde in "Ondina" 33-Mineralöl (94 g) ("Ondina" ist ein eingetragenes Warenzeichen) aufgelöst. Die wässrige Dispersion (50 g) wurde mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1,5 eingestellt und zu der gerührten organischen Phase zugegeben. Nach einem etwa 15 min dauernden Rühren wurde Glutaraldehyd (2,6 g; 25%ige G/G wässrige Lösung)

909816/0860

2843926

- 19 -
11

zugegeben, worauf das Gemisch 2 st bei Raumtemperatur gerührt wurde.

Das Gemisch wurde dann zentrifugiert und mehrere Male mit einer 1%igen G/G wässrigen Lösung von "Teric" 164 gewaschen. Das Produkt wurde in einen Reaktor überführt und 1 st bei 80°C mit 200 ml 1%iger G/G wässriger Lösung von "Teric" 164 gerührt.

Das Produkt wurde dann abfiltriert, mehrere Male mit Wasser und abschließend mit Aceton gewaschen und schließlich bei 60°C getrocknet.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer, daß das Molverhältnis des Mischpolymers der organischen Phase 3 : 1 war. Das Produkt wurde in der gleichen Weise isoliert.

Beispiele 3 bis 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer, daß das Mischpolymer der organischen Phase durch jeweils eines der folgenden Dispergiernittel ersetzt wurde.

Beispiel	Dispergiernittel
3	2-Äthylhexylacrylat/Aerylsäure; Molverhältnis 10 : 1
4	Laurylmethacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat; Molverhältnis 10 : 1
5	Stearylmetacrylat/Hydroxyäthylmethacrylat; Molverhältnis 10 : 1.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer, daß das "Teric" PE68 in der wässrigen Phase durch 2-Äthylhexylacrylat/

909816/0860

2843926

- 11 -
12

Hydroxyäthylmethacrylat (Molverhältnis 10 : 1) ersetzt wurde. Das Produkt wurde wie vorher isoliert.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 6 wurde wiederholt, außer, daß das Mischpolymerdispergiemittel der organischen Phase durch das niedermolekulare oberflächenaktive Mittel "Span" 85 ersetzt wurde. Das Produkt wurde wie vorher isoliert.

Beispiele 8 bis 10

Diese Beispiele erläutern die Wirkung der Konzentration des polymeren Dispergiemittels auf die Teilchengrößenverteilung der gebildeten Zusammensetzung.

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer, daß das Xylol durch o-Dichlorobenzol ersetzt wurde und die Dispergiemittelkonzentration in einem Bereich von 0,1 bis 1,0% G/G verändert wurde. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Sie zeigen eine annehmbare Teilchengrößenverteilung bei allen Konzentrationen.

Beispiel	Dispergiemittelkonzentration % G/G	Teilchengrößenverteilung (% G/G)				
		>417 µm	175-417 µm	104-175 µm	61-104 µm	<61 µm
8	0,1	3,28	42,02	31,23	2,13	0,27
9	0,25	4,20	53,92	35,40	5,91	0,57
10	0,5	5,76	56,47	23,25	10,35	4,17
11	1,0	1,40	30,06	55,92	12,16	0,47

Beispiel 12

Dies ist ein Vergleichsbeispiel, welches unter Verwendung eines niedermolekularen oberflächenaktiven Mittels gemäß dem Stande

909816/0860

2843926

- ~~12~~ -
13

der Technik durchgeführt wurde.

Die wässrige Phase wurde wie in Beispiel 1 hergestellt. Die organische Phase war eine 3%ige G/G Lösung von "Span" 85 in o-Dichlorobenzol. Das Verfahren von Beispiel 1 wurde dann fortgesetzt. Nach der Solierung wurde festgestellt, daß das Produkt die Form von unregelmäßigen Aggregaten aufwies.

Das obige Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, wobei die Konzentration des oberflächenaktiven Mittels bis zu 6% G/G gesteigert und der pH zwischen 1,5 und 2,0 und die Temperatur zwischen 11 und 35°C verändert wurden. Es wurden verschiedene Rührer ausprobiert, einschließlich Doppelschaukelpropeller mit langsamer Geschwindigkeit, welche die Teilchen entweder aufwärts oder abwärts trieben, Faddelrührer und gerillte Scheiben. In jedem Fall wurden unzufriedenstellende Aggregate erhalten.

909816/0860